



Electrochemical impedance spectroscopy on Co-Cr-Mo alloy in two media simulating physiological liquid.

Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique d'un alliage de Co-Cr-Mo dans différents milieux simulant le liquide physiologique.

Jean Geringer, Bernard Normand, Robert Diemiaszonek, Catherine Alémany-Dumont, Nicolas Mary

► To cite this version:

Jean Geringer, Bernard Normand, Robert Diemiaszonek, Catherine Alémany-Dumont, Nicolas Mary. Electrochemical impedance spectroscopy on Co-Cr-Mo alloy in two media simulating physiological liquid. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique d'un alliage de Co-Cr-Mo dans différents milieux simulant le liquide physiologique.. Matériaux & Techniques, 2007, 95, pp.417-426. 10.1051/mattech:2008038 . hal-00409080

HAL Id: hal-00409080

<https://hal.science/hal-00409080>

Submitted on 5 Aug 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique d'un alliage de Co-Cr-Mo dans différents milieux simulant le liquide physiologique.

Electrochemical impedance spectroscopy on Co-Cr-Mo alloy in two media simulating physiological liquid

Jean Geringer^{a*}, Bernard Normand^b, Robert Diemiaszonek^b,
Catherine Alémany-Dumont^b, Nicolas Mary^b

^{a*} *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, ENSM-SE
Centre Ingénierie Santé, Laboratoire des biomatériaux
158, cours Fauriel F-42023 Saint-Etienne
Tel : (33).4.77.42.66.88, Fax : (33).4.77.42.01.57,
E-mail : geringer@emse.fr, Maître assistant*

^b *Institut National des Sciences Appliquées, INSA
Laboratoire MATEIS, groupe RI₂S
21, avenue Jean Capelle F-69621 Villeurbanne
Tel: (33).4.71.43.62.87,
E-mail : bernard.normand@insa-lyon.fr, Professeur
E-mail : catherine.alemany-dumont@insa-lyon.fr, Maître de conférences
E-mail : robert.diemiaszonek@insa-lyon.fr, ingénieur de recherche
E-mail : nicolas.mary@insa-lyon.fr, Maître de conférences*

* : auteur correspondant

Résumé :

L'alliage de Co-Cr-Mo est utilisé pour fabriquer des implants orthopédiques et notamment des prothèses totales de hanche. Il présente d'excellentes propriétés tribologiques et de biocompatibilité. Ce travail propose d'étudier le comportement électrochimique de l'alliage et d'appréhender la reproductibilité des mesures électrochimiques par polarisations (statique et dynamique) et par spectrométrie d'impédance électrochimique. Trois séries d'expériences, courbes de polarisation et SIE à potentiel passif imposé ou à potentiel libre, ont été menées avec deux dispositifs expérimentaux (appareils de mesure et cellule) et deux solutions différentes. Les résultats attendus de cette étude visent à identifier l'influence des conditions expérimentales et le rôle de l'albumine sur la dissolution de cet alliage métallique. Tout d'abord, la reproductibilité des courbes de polarisation n'est pas assurée. Ensuite, à potentiel imposé correspondant au domaine passif, i.e. +0,15 V vs. ESH, les mesures de SIE sont reproductibles. Statistiquement, l'influence de l'albumine n'a pu être mise en évidence. Toutefois, la résistance de polarisation diminue, en présence de l'albumine, cette protéine pourrait favoriser la dissolution, dans les conditions expérimentales choisies. Au potentiel libre de corrosion, les mesures de la résistance de polarisation ne sont pas reproductibles. L'albumine, quant à elle, semble améliorer la résistance à la corrosion. Elle agirait comme un inhibiteur de corrosion.

Mots clés : Co-Cr-Mo, albumine, spectroscopie d'impédance électrochimique, biomatériaux.

Abstract :

Co-Cr-Mo is an alloy which allows manufacturing orthopedic implants, especially hip total joint prostheses. This alloy has good tribological and biocompatibility properties. This work aims at studying electrochemical behavior of this alloy. Moreover, measurements reproductibility has been improved: polarization and electrochemical impedance spectroscopy. Measurements have been carried out with phosphate buffered solution and this one containing albumin, 1 g.L⁻¹. Three different types of experiments, polarization curves and EIS at free corrosion potential and passive potential, have been carried out by two different electrochemical cells and measurements devices. Results have been analyzed in order to identify albumin influence on Co-Cr-Mo dissolution and in order to test measurements discrepancy. First of all, polarization curves reproductibility has not been highlighted. However, at applied passive potential, i.e. +0.15 V vs. SHE, SIE measurements are reproducible. Statistically, electrochemical behavior of Co-Cr-Mo alloy is not subjected to albumin influence. Nevertheless, results analysis shows a trend: albumin improves alloy dissolution. At free corrosion potential, polarization resistances, calculated by EIS, are not reproducible. Notwithstanding, albumin seems to decrease alloy dissolution such as corrosion inhibitor.

Keywords: Co-Cr-Mo, albumin, electrochemical impedance spectroscopy, biomaterials.

1. Introduction

Le travail proposé est extrait des expériences réalisées dans le cadre d'un round robin supporté par le programme européen COST 533 et WP18. Les biomatériaux, dont les alliages métalliques comme l'acier inoxydable 316L, l'alliage de titane Ti-6Al-4V ou l'alliage Co-Cr-Mo, sont utilisés pour fabriquer des implants orthopédiques [1]. Le fait d'insérer ces alliages dans le corps humain induit des interactions physico-chimiques entre la surface du métal et le liquide physiologique contenant des biomolécules. Dans cette étude, l'alliage Co-Cr-Mo a été choisi.

Cet alliage a une résistance élevée vis-à-vis de la corrosion sous contrainte [1]. De plus, ses propriétés mécaniques, en termes de module et de limite d'élasticité, sont légèrement supérieures à celles de l'acier inoxydable 316L [1]. Le frottement des matériaux constituant les implants orthopédiques dans un milieu corrosif, est un des paramètres clefs à étudier dans le but de prolonger leur durée de vie. Le Co-Cr a fait l'objet de nombreuses investigations pour caractériser son comportement tribologique [2-6]. Des études contenant ou non des biomolécules ont permis de quantifier l'usure de cet alliage lorsqu'il est sollicité dans des conditions proches de celles de la marche humaine. Toutefois, la conjugaison du frottement et de la corrosion, lors des tests de laboratoire, engendre des problèmes d'interprétation du rôle de chacun des constituants des solutions utilisées, comme par exemple le sérum bovin fœtal [5]. En effet, ce dernier est composé d'une quarantaine d'éléments différents ; il est alors assez difficile d'étudier l'influence de chacune des composantes.

Les propriétés de surface des alliages métalliques sont conditionnées par la structure du film passif. Les implants orthopédiques étant en contact avec des cellules, la constitution de cette couche passive devient alors déterminante. Une problématique importante est l'adsorption des protéines, de façon à favoriser la réponse des tissus vivants. Des groupements hydroxyls sont présents à la surface du film passif, ils permettent cette adsorption. Cette dernière semble être stationnaire à partir de deux heures d'immersion d'un échantillon de Co-Cr-Mo [7]. En présence de cellules, les alliages polis et passivables possèdent une surface riche en oxydes de Cr (III). De plus la dissolution des ions métalliques est favorisée par la production d'espèces chimiques dites "réactives" (RCS). Il s'agit d'espèces chimiques synthétisées par les cellules et les macrophages dont font partie les dérivés oxygénés tels que l'eau oxygénée [8]. Les résultats de Milosev et al. montrent que le film passif, à potentiel imposé, est constitué d'oxydes de Cr_2O_3 et de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ qui favorisent l'adsorption de protéines. Il faut cependant noter des risques de complexation des ions métalliques par les protéines qui déplacent les équilibres chimiques dans le sens de la dissolution du métal [9]. L'action des protéines peut donc être double : adsorption, d'où une éventuelle protection de la surface

métallique, et complexation, d'où une corrosion favorisée. D'une manière générale, c'est la dissolution du cobalt qui prédomine la réactivité de l'alliage [10,11].

Dans cet environnement, pour appréhender le comportement physico-chimique en milieu physiologique de cet alliage, les techniques électrochimiques s'avèrent les plus appropriées. Comme évoqué ci-dessus, les études menées indiquent plusieurs tendances et les mesures électrochimiques sont soumises à des problèmes de reproductibilité. Tous les résultats expérimentaux dépendent de la préparation des matériaux, de la forme de la cellule, de la composition de l'électrolyte, etc.

Au-delà donc de la compréhension des mécanismes d'interactions entre l'alliage et le corps humain, ces travaux visent à étudier la fiabilité (appareillage, opérateur et cellule électrochimique différents) des mesures potentiodynamiques (dc) et de spectrométrie d'impédance électrochimique (ac). Les protocoles expérimentaux (préparation de la surface, temps de passivation, etc.) ont été rigoureusement les mêmes et définis dans le cadre de l'action COST 533 'Materials for Improved Wear Resistance of Total Artificial Joints'.

2. Matériaux et méthodes

2.1. Matériau testé

L'alliage de Co-Cr-Mo a été fourni par la société Surgival[®], pastille de diamètre égal à 15 mm ; sa composition est donnée dans le tableau 1.

Eléments	Co	Cr	Mo	Si	Mn	C	Al
% massique	64,81	28,17	5,82	0,36	0,78	0,04	0,02

Tableau 1 : composition de l'alliage Co-Cr-Mo.

Table 1: Co-Cr-Mo alloy chemical composition (weight %).

A partir d'un état de surface brut d'usinage, un polissage dit 'miroir' est pratiqué avec de l'alumine de granulométrie égale à 1 μm . Les échantillons sont ensuite rincés avec de l'eau désionisée et séchés à l'air. Enfin, ils ont été insérés, immédiatement après cette étape de polissage, dans la cellule contenant l'électrolyte, pour éviter des durées de stockage mal maîtrisées entre les essais. En effet, la durée de stockage, entre l'étape de polissage et l'utilisation des échantillons, peut modifier l'état d'oxydation des groupements de surface modifiant ainsi les réactions électrochimiques.

2.2. Solutions d'étude

Deux solutions ont été utilisées : - la première pour laquelle le liquide physiologique est constitué d'une solution tampon contenant des ions dihydrogénophosphate et hydrogénophosphate et d'ions chlorures (solution 1), - la seconde contenant de l'albumine (Albumine fraction V extraite d'un sérum bovin), c'est la solution 2. La composition précise de ces solutions est recensée dans le tableau 2. Elle ne contient qu'une seule protéine. Les différences de résultats entre les deux solutions ne pourront ainsi être attribuée qu'à la seule présence de la protéine.

Eléments	NaCl	KCl	KH ₂ PO ₄	Na ₂ PO ₄	Albumine
Solution 1	8,192	0,223	0,136	1,420	sans
Solution 2	8,192	0,223	0,136	1,420	1,000

Tableau 2 : composition des solutions utilisées (en $\text{g.L}^{-1} \pm 0,002 \text{ g.L}^{-1}$)

Table 2: chemical composition of solutions ($\text{g.L}^{-1} \pm 0,002 \text{ g.L}^{-1}$).

Pendant les essais, la température de la solution est maintenue à 37°C.

2.3. Procédures expérimentales

Trois expériences différentes ont été menées ; elles ont été reproduites, au moins, trois fois pour étudier la reproductibilité.

La première expérience a consisté à tracer la courbe $\log i = f(E)$ en respectant les étapes suivantes:

- 1- mesure du potentiel de corrosion pendant dix minutes,
- 2- polarisation cathodique pendant 5 minutes à -1,25 V/ESH,
- 3- voltampérométrie (1 balayage aller) de -1,25 V jusqu'à 1,5 V/ESH avec une vitesse de balayage en potentiel de 2 mV.s^{-1} .

Les grandeurs mesurées sont : OCP (potentiel de corrosion après dix minutes d'immersion), étape 1 ; i_{corr} , E_{corr} , i_{pp} (densité de courant moyenne du plateau passif), E_b (potentiel de début de transpassivation).

Les expériences 2 et 3 concernent les mesures de spectrométrie d'impédance électrochimique. La deuxième, SIE à potentiel imposé (+0,15 V/ESH) est constituée des étapes suivantes :

- 1- polarisation cathodique à -1,25 V/ESH pendant 5 minutes,

- 2- mesure du potentiel de corrosion pendant 10 minutes,
- 3- polarisation à +0,15 V/ESH durant 60 minutes,
- 4- mesures SIE au potentiel imposé égal à +0,15 V/ESH, fréquences comprises entre 1MHz et 10 mHz, 10 points/décade avec une amplitude de ± 10 mV.

Les grandeurs mesurées sont : OCP (fin étape 2), i_p (fin étape 3), R_{solution} et $R_{\text{polarisation}}$ (fin étape 4).

La troisième expérience, SIE au potentiel libre de corrosion, comporte trois étapes :

- 1- polarisation cathodique à -1,25 V/ESH pendant 5 minutes,
- 2- potentiel libre de corrosion pendant 60 minutes,
- 3- mesures SIE au potentiel libre de corrosion, fréquences comprises entre 1MHz et 10 mHz, 10 données/décade avec une amplitude de ± 10 mV.

Les grandeurs mesurées sont : OCP (fin étape 2), R_{solution} et $R_{\text{polarisation}}$ (fin étape 3). R_{solution} et $R_{\text{polarisation}}$ ont été calculées en utilisant le logiciel Zsimpwin 3.10 Echem[®]. A partir des données brutes et sans élimination des points aberrants, le circuit électrique choisi en première approximation est de type R_{solution} (CPE, $R_{\text{polarisation}}$).

2.4. Les conditions expérimentales

Deux expériences ont été réalisées. On notera, par la suite, les deux conditions expérimentales : ENSM-SE et INSA. Le tableau 3 présente les types de potentiostat, les types d'électrodes et leur configuration dans la cellule électrochimique, le volume, le pH et la température de la solution ainsi que le type de dispositif de thermostat.

Dispositif expérimental	ENSM-SE	INSA
Marque du potentiostat	PARSTAT 2263	PARSTAT 2273
Taille électrode de travail, WE (cm ²)	1,76 \pm 1	1,76 \pm 1
Electrode de référence, RE	ECS (0,250 V/ESH)	ECS (0,246 V/ENH)
Contre électrode, CE	Platine en vis-à-vis partiel de WE	Graphite en vis-à-vis complet de WE
Distance RE-WE (mm)	8 \pm 2	10 \pm 2
Volume de solution (mL)	20 \pm 1	50 \pm 2
pH de la solution	7,6 \pm 0,1	7,6 \pm 0,1
Température (°C)	37 \pm 2	37 \pm 1
Dispositif thermostat	Ruban chauffant	Enceinte double paroi

Tableau 3 : description des deux conditions expérimentales utilisées pour comparer l'influence de l'appareillage, de la cellule électrochimique et du thermostat ; les potentiostats ont été utilisés avec des onduleurs ; ECS : Electrode au Calomel Saturée, KCl saturé ; WE : électrode de travail.

Table 3: experiments conditions to compare device influence, electrochemical cell and thermostat; experiments were performed with power supplies; ECS: Saturated Calomel Electrode, saturated by KCl ; WE: Working Electrode.

L'électrode de référence a été placée dans les deux montages en vis-à-vis de l'électrode de travail à une distance d'environ un centimètre. L'effet de la chute ohmique a été ainsi maîtrisé. Pour les expériences ENSM-SE, le thermostat a été coupé pendant les mesures de SIE en raison de perturbations électromagnétiques.

3. Résultats et discussions

3.1. Méthodes de comparaison des résultats

L'objectif de ce travail est l'opportunité d'étudier la reproductibilité des mesures, en comparant les résultats obtenus dans deux conditions expérimentales différentes, ENSM-SE et INSA. De plus, ce travail permet de comparer l'influence de la présence d'albumine dans l'électrolyte. Les moyennes ont été calculées à partir de trois ou quatre valeurs expérimentales. Ensuite ces moyennes ont été comparées avec la méthode des étendues [12]. Les moyennes ont été considérées différentes lorsque le rapport v est supérieur à une valeur v_{table} qui a été choisie en fonction du nombre de valeurs qui ont permis de calculer les moyennes avec un risque de 5 % d'erreur. Le tableau 4 présente ces comparaisons pour le premier type d'expériences, i.e. obtention d'une courbe de polarisation après la stabilisation à potentiel libre et une polarisation cathodique visant à réduire préalablement le film passif natif.

Exp 1

Courbes polarisation

	ENSM-SE PBS OCP (V vs. ESH)	PBS+BSA OCP (V vs. ESH)	INSA PBS OCP (V vs ESH)	PBS+BSA OCP (V vs ESH)
Test 1	-0,350	0,290	-0,243	-0,347
Test 2	-0,321	0,317	-0,218	-0,356
Test 3	-0,311	0,279	-0,203	-0,355
Test 4	-0,297			
Valeur moyenne	-0,32	0,30	-0,221	-0,353
Ecart type	0,02	0,02	0,020	0,005
Etendue (max-min)	0,05	0,04	0,04	0,01
Comparaison labos				
Rapport v	1,06	13,79		
v table, risque 5%	0,51	0,64		
Moyenne différente Labos	OUI	OUI		
risque erreur 5%				
Comparaison Solutions				
Rapport v	6,76		2,68	
v table, risque 5%	0,51		0,64	
Moyenne différente Solutions	OUI		OUI	
risque erreur 5%				

Tableau 4 : comparaison des résultats du potentiel libre de corrosion, expérience 1. Les moyennes, même conditions expérimentales et même solution, ont été comparées entre les deux laboratoires et entre les deux solutions d'étude ; PBS : Phosphate Buffered Solution ; BSA : Bovine Serum Albumine ; ESH : Electrode Standard Hydrogène.

Table 4: comparing free corrosion potential results, experiment 1. Average values, same solution and same experiments conditions, have been compared between both labs and both solutions ; PBS: Phosphate Buffered Solution; BSA: Bovine Serum Albumine ; ESH: Standard Hydrogen Electrode.

Nous pouvons conclure que les mesures du potentiel libre de corrosion (OCP), expérience 1, ne sont pas reproductibles. Expérimentalement, il a été noté que la variation de la température a une grande influence sur la valeur de l'OCP. Il est intéressant de noter que ce dernier peut atteindre des valeurs positives dans des solutions PBS+BSA (ENSM-SE).

3.2. Reproductibilité des données issues des courbes de polarisation

Le tableau 5 montre que l'OCP et l' i_{pp} (densité de courant du plateau passif) ne sont pas reproductibles. La dispersion de E_{corr} et de i_{corr} suggère que l'état de surface de l'alliage de Co-Cr-Mo a une influence importante sur ces valeurs. Il semble différent malgré les précautions prises pour assurer la meilleure reproductibilité du polissage et des temps de manipulation. La cinétique

d'oxydation du film passif semble être un phénomène prépondérant sur le comportement au potentiel libre de corrosion mais difficilement reproductible.

Expérience 1

Courbes de polarisation

	PBS ENSM-SE OCP (V vs. ESH)	INSA OCP (V vs. ESH)	PBS+BSA ENSM-SE OCP (V vs. ESH)	INSA OCP (V vs. ESH)
Valeur moyenne	-0,320	-0,221	0,295	-0,353
Ecart type	0,022	0,020	0,020	0,005
Moyennes différentes Labos, 5%	OUI		OUI	
Moyennes différentes Solution, 5%	OUI	OUI		
	i_{corr} (A/cm ²)	i_{corr} (A/cm ²)	i_{corr} (A/cm ²)	i_{corr} (A/cm ²)
Valeur moyenne	-3,0E-08	-4,3E-09	-2,0E-08	-2,2E-08
Ecart type	2,4E-08	2,7E-09	3,8E-08	1,6E-08
Moyennes différentes Labos, 5%	NON		NON	
Moyennes différentes Solution, 5%	NON	NON		
	E_{corr} (V vs. SHE)	E_{corr} (V vs. SHE)	E_{corr} (V vs. SHE)	E_{corr} (V vs. SHE)
Valeur moyenne	-0,263	-0,519	-0,320	-0,469
Ecart type	0,033	0,090	0,153	0,049
Moyennes différentes Labos, 5%	OUI		NON	
Moyennes différentes Solution, 5%	NON	NON		
	i_{pp} (A/cm ²)	i_{pp} (A/cm ²)	i_{pp} (A/cm ²)	i_{pp} (A/cm ²)
Valeur moyenne	7,7E-06	8,7E-06	1,3E-05	6,4E-06
Ecart type	2,E-07	2,E-07	3,E-06	6,E-07
Moyennes différentes Labos, 5%	OUI		OUI	
Moyennes différentes Solution, 5%	OUI	OUI		
	E_b (V vs. ESH)	E_b (V vs. ESH)	E_b (V vs. ESH)	E_b (V vs. ESH)
Valeur moyenne	0,755	0,799	0,762	0,787
Ecart type	0,033	0,024	0,012	0,038
Moyennes différentes Labos, 5%	NON		NON	
Moyennes différentes Solution, 5%	NON	NON		

Tableau 5 : comparaison des résultats du potentiel libre de corrosion (OCP), i_{corr} , E_{corr} , i_{pp} , E_b , expérience 1. Les moyennes, même expérience et même solution, ont été comparées entre les deux laboratoires et les deux solutions d'étude ; PBS : Phosphate Buffered Solution ; BSA : albumine ; ESH : Electrode Standard Hydrogène.

Table 5: comparing open circuit potential (OCP) results, i_{corr} , E_{corr} , i_{pp} , E_b , experiment 1. Average values, same solution and same experiments conditions, have been compared between both labs and both solutions; PBS: Phosphate Buffered Solution; BSA: Bovine Serum Albumine ; ESH: Standard Hydrogen Electrode.

3.3. SIE : expériences 2

La figure 1 représente les diagrammes de Nyquist et l'évolution des modules et des phases en fonction de la fréquence dans les deux conditions expérimentales et avec les deux solutions d'étude, dans les conditions de l'expérience 2. D'après les diagrammes de Nyquist et l'évolution des phases en fonction de la fréquence, pour un même test, i.e. même laboratoire et même solution, les points expérimentaux obtenus à une fréquence inférieure à 1 Hz montrent une disparité des résultats. Il est intéressant de noter que cette disparité est moins importante dans le cas de la solution PBS+BSA. Concernant l'étude, même solution, dans deux conditions expérimentales différentes, les données expérimentales mettent en évidence une plus grande dispersion des résultats avec le dispositif expérimental correspondant au Parstat 2273. Deux explications peuvent être avancées : la première est que ce potentiostat est plus sensible aux petites perturbations, la deuxième est que l'environnement électromagnétique, dû aux appareils électriques entourant la cellule électrochimique, était différent. Le ruban de silicone, régulation de température, utilisé avec le Parstat 2263 n'a pas été alimenté électriquement pendant les mesures électrochimiques, diminuant ainsi l'influence des champs électriques extérieurs. La deuxième explication semble être confirmée par les résultats de l'expérience 3, figure 1, particulièrement dans le milieu contenant de la BSA.

Les mesures obtenues à très hautes fréquences, i.e. supérieures à 100 kHz, sont totalement différentes suivant que l'on utilise le Parstat 2273, comportement capacitif (les valeurs de phase augmentent), et le Parstat 2263, comportement résistif (la phase est quasiment nulle). Au-delà des différences relatives à l'instrumentation proprement dite (composants, câblage, etc.), ce résultat doit attirer notre attention sur la reproductibilité de la distances entre les électrodes, les capacités induites par l'utilisation des frittés constitutifs des allonges utilisées, etc.

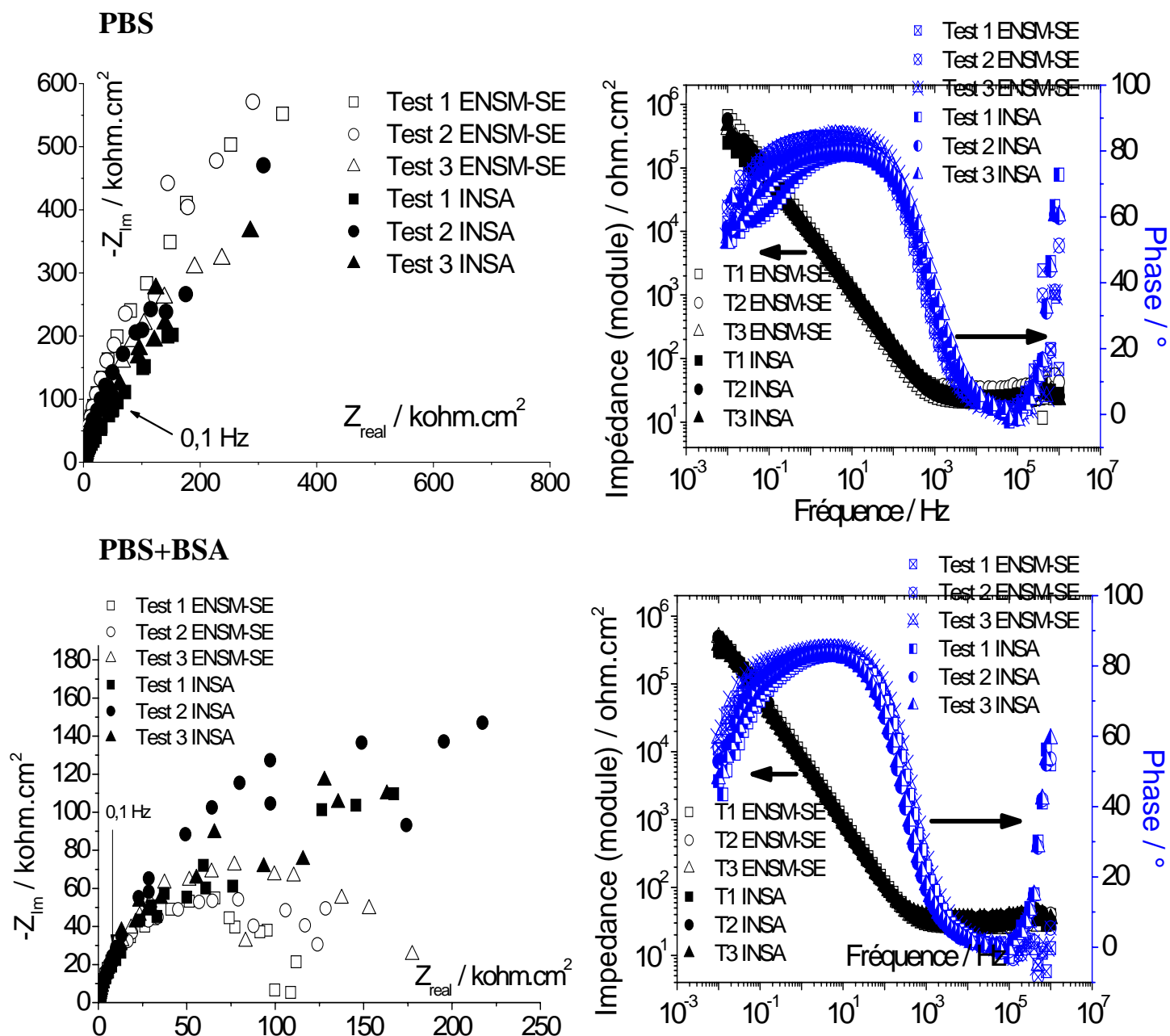


Figure 1 : diagrammes de Nyquist et évolution des modules et des phases en fonction de la fréquence, expérience 2 (polarisation à + 0,15 V vs. ESH, potentiel du plateau passif), pour une solution donnée, PBS (Phosphate Buffered Solution) ou PBS+BSA (solution PBS contenant de l'albumine à 1 g.L^{-1}) ; comparaison des résultats dans les deux conditions expérimentales (ENSM-SE et INSA) et avec les deux solutions d'étude (PBS et PBS+BSA).

Figure 1: Nyquist diagrams, amplitudes and phases evolution according to frequency, experiment 2 (potential step at + 0.15 V vs. SHE, passive plateau potential), for a considered solution, PBS (Phosphate Buffered Solution) or PBS+BSA (PBS solution with albumin concentration of 1 g.L^{-1}); results comparing with both experimental conditions (ENSM-SE et INSA) and with both studying solutions (PBS and PBS+BSA).

Le tableau 6 présente les comparaisons des moyennes, pour une même solution, entre laboratoires et, pour un même laboratoire, entre les deux solutions d'étude. Du point de vue statistique, étant donnés les valeurs des écarts types, les valeurs des grandeurs électriques ne sont pas différentes lors d'une comparaison inter-laboratoire ou inter-solution, avec 5 % d'erreur. Toutefois, la résistance de polarisation diminue avec la présence de l'albumine, ce résultat a été obtenu avec les deux conditions expérimentales. La polarisation à +0,15 V vs. ESH, potentiel du plateau passif, durant 1 heure, a permis de stabiliser la structure du film passif et les phénomènes d'adsorption de l'albumine. Si la résistance de polarisation diminue avec la présence de cette protéine, on peut suggérer que la dissolution est facilitée.

Expérience 2

EIS (+ 0,15 V vs. ESH)

Experiences 2

EIS (+ 0,15 V vs. ESH)	PBS ENSM-SE OCP (V vs. ESH) + 10 min	INSA OCP (V vs. ESH) + 10 min	PBS+BSA ENSM-SE OCP (V vs. ESH) + 10 min	INSA OCP (V vs. ESH) + 10 min
Valeur moyenne		-0,075		-0,332
Ecart type		0,038		0,029
Moyennes différentes Labos, 5%				
Moyennes différentes Solution, 5%				

	i_p (3600 s) (A/cm ²)	i_p (3600 s) (A/cm ²)	i_p (3600 s) (A/cm ²)	i_p (3600 s) (A/cm ²)	
Valeur moyenne		3,2E-06	2,3E-07	-3,6E-06	2,3E-07
Ecart type		5,7E-06	5,E-08	7,0E-06	4,E-08
Moyennes différentes Labos, 5%	NON		NON		
Moyennes différentes Solution, 5%	NON	NON			

	$R_{solution}$ (Ohm.cm ²)	$R_{solution}$ (Ohm.cm ²)	$R_{solution}$ (Ohm.cm ²)	$R_{solution}$ (Ohm.cm ²)	
Valeur moyenne		31	26	29	26
Ecart type		10	2	3	3
Moyennes différentes Labos, 5%	NON		NON		
Moyennes différentes Solution, 5%	NON	NON			

	R_p (Ohm.cm ²)	R_p (Ohm.cm ²)	R_p (Ohm.cm ²)	R_p (Ohm.cm ²)	
Valeur moyenne		1,2E+06	1,0E+06	8,7E+05	8,2E+05
Ecart type		4,E+05	2,E+05	1,6E+05	3,7E+05
Moyennes différentes Labos, 5%	NON		NON		
Moyennes différentes Solution, 5%	NON	NON			

Tableau 6 : comparaison des moyennes, expérience 2, du potentiel libre de corrosion (OCP), de la densité de courant du plateau passif après 1 heure de polarisation à 0,15 V vs. ESH (i_p), de la résistance de la solution ($R_{solution}$) et de la résistance de polarisation (R_p) entre les deux conditions expérimentales (ENSM-SE et INSA), même solution, et les deux solutions, mêmes conditions expérimentales.

Table 6: average values comparing, experiment 2, open circuit potential (OCP), current density of passive plateau after 1 hour of potential step of 0.15 V vs. ESH (i_p), solution resistance ($R_{solution}$) and polarization resistance (R_p) between both experiments conditions (ENSM-SE et INSA) and both solutions.

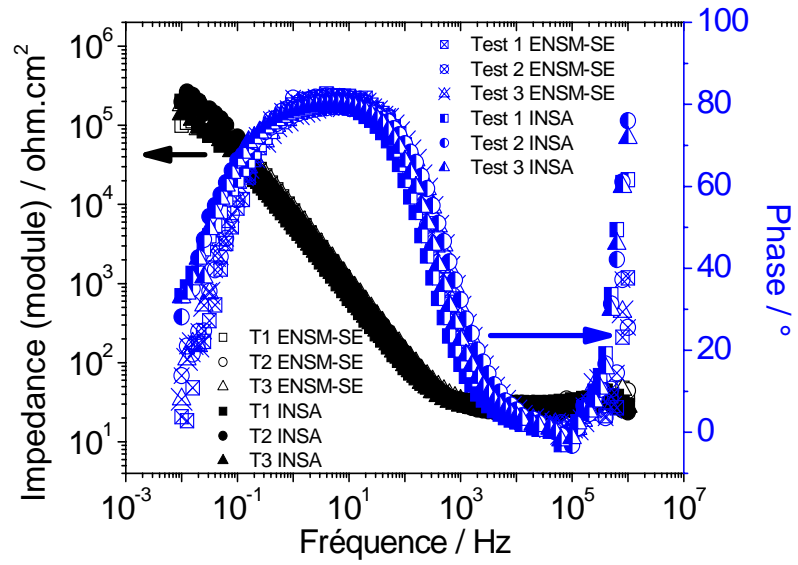
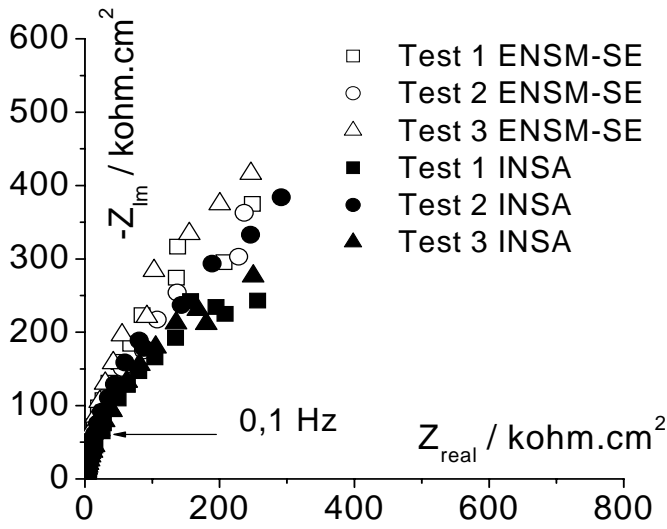
En conséquence, l'albumine pourrait jouer le rôle de complexant des ions métalliques dissous, notamment du Co (II), déplaçant ainsi les équilibres redox dans le sens de la production d'ions métalliques, hypothèse formulée dans [9].

3.4. SIE : expériences 3

La figure 2 représente les diagrammes de Nyquist et l'évolution des modules et des phases en fonction de la fréquence. Ces mesures ont été réalisées à potentiel libre. Les mesures de potentiel libre, expérience 1, ne sont pas reproductibles. Il n'est donc pas choquant de constater que les mesures, à basses fréquences, soient très dispersées. Cette dispersion est moins importante lorsque les mesures ont été réalisées en présence d'albumine. Les valeurs du module sont inférieures à celles obtenues à potentiel imposé. Comme précédemment, les mesures obtenues à des fréquences inférieures à 0,1 Hz ne devront pas être considérées dans la suite de ce travail. Le comportement capacitif à hautes fréquences, pour le Parstat 2273, est à nouveau mis en évidence.

Le tableau 7 permet de comparer les valeurs du potentiel libre de corrosion, OCP, de la résistance de la solution et de la résistance de polarisation pour deux conditions expérimentales et deux solutions différentes.

PBS



PBS+BSA

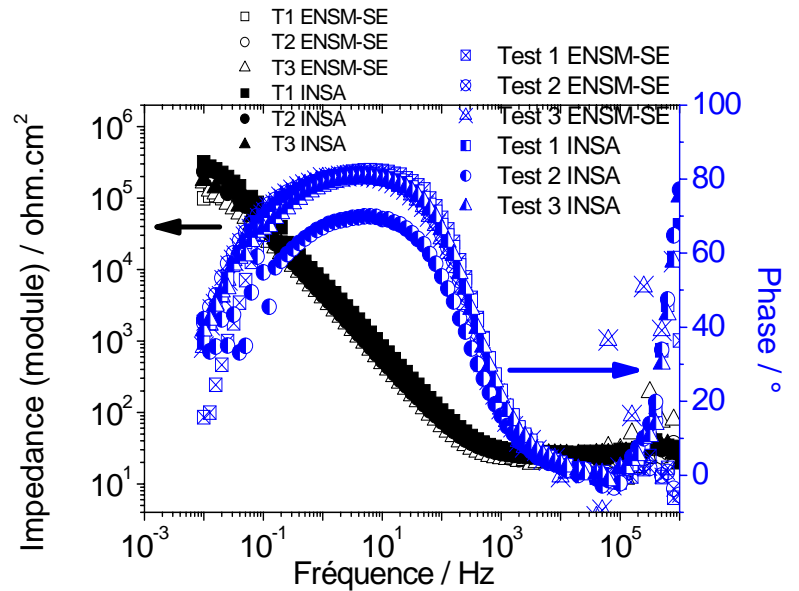
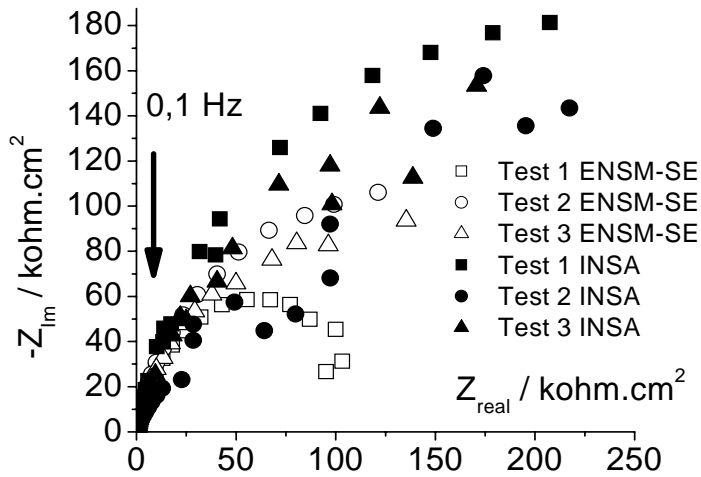


Figure 2 : diagrammes de Nyquist et évolution des modules et des phases en fonction de la fréquence, expérience 3 (polarisation au potentiel libre de corrosion), pour une solution donnée, PBS (Phosphate Buffered Solution) ou PBS+BSA (solution PBS contenant de l'albumine à 1 g.L^{-1}) ; comparaison des résultats dans les deux conditions expérimentales (ENSM-SE et INSA) et avec les deux solutions d'étude (PBS et PBS+BSA)

Figure 2: Nyquist diagrams, amplitudes and phases evolution according to frequency, experiment 3 (open circuit potential polarization), for a considered solution, PBS (Phosphate Buffered Solution) or PBS+BSA (PBS solution with albumin concentration of 1 g.L^{-1}); results comparing with both experimental conditions (ENSM-SE et INSA) and with both solutions (PBS and PBS+BSA).

Exp 3 EIS (OCP)

	PBS ENSM-SE OCP (V vs. ESH)	INSA OCP (V vs. ESH)	PBS+BSA ENSM-SE OCP (V vs. ESH)	INSA OCP (V vs. ESH)
Valeur moyenne	-0,020	-0,195	-0,249	-0,246
Ecart type	0,025	0,024	0,013	0,030
Moyennes différentes Labos, 5%	OUI		NON	
Moyennes différentes Solution, 5%	OUI	NON		

	$R_{\text{solution}} (\text{Ohm.cm}^2)$	$R_{\text{solution}} (\text{Ohm.cm}^2)$	$R_{\text{solution}} (\text{Ohm.cm}^2)$	$R_{\text{solution}} (\text{Ohm.cm}^2)$
Valeur moyenne	33	24	26	29
Ecart type	2	1	6	2
Moyennes différentes Labos, 5%	OUI		NON	
Moyennes différentes Solution, 5%	NON	NON		

	$R_p (\text{Ohm.cm}^2)$	$R_p (\text{Ohm.cm}^2)$	$R_p (\text{Ohm.cm}^2)$	$R_p (\text{Ohm.cm}^2)$
Valeur moyenne	1,3E+05	2,4E+05	2,1E+05	3,2E+05
Ecart type	3,E+04	4,E+04	3,E+04	4,E+04
Moyennes différentes Labos, 5%	OUI		OUI	
Moyennes différentes Solution, 5%	OUI	NON		

Tableau 7 : comparaison des moyennes, expérience 3, du potentiel libre de corrosion (OCP), de la résistance de la solution (R_{solution}) et de la résistance de polarisation (R_p) entre les deux conditions expérimentales (ENSM-SE et INSA), même solution, et les deux solutions, mêmes conditions expérimentales.

Table 7: average values comparing, experiment 3, open circuit potential (OCP), solution resistance (R_{solution}) and polarization resistance (R_p) between both experiments conditions (ENSM-SE et INSA) and both solutions.

Les résultats diffèrent entre les deux laboratoires. Pour les mesures INSA, il n'est pas possible de distinguer une influence de l'albumine sur les mesures alors qu'elle est observable pour les mesures ENSM-SE, mesure de R_p .

Les mesures moyennes montrent clairement que la résistance de polarisation augmente en présence d'albumine. L'effet est opposé à celui observé à potentiel imposé, expérience 2. L'albumine aurait alors un effet protecteur, inhibiteur, en s'adsorbant à la surface du film passif. Elle bloquerait alors les réactions redox se produisant à potentiel libre, réduction du dioxygène et oxydation du métal. La couche passive pourrait être vue comme un film passif et une couche de protéines et/ou d'ions dihydrogénophosphate ou hydrogénophosphate adsorbés. En effet, une compétition entre ces deux types d'adsorption a déjà été mise en évidence sur une surface de titane pur immergée dans une solution de tampon phosphate contenant du sérum bovin, 21 %, (mélange de protéines). Une interphase complexe existe entre le film passif, la couche de phosphate et les biomolécules adsorbées [13].

Des travaux ont été réalisés au sujet de l'adsorption de l'albumine sur différents métaux. Cette protéine, au potentiel de corrosion d'un alliage Fe-17Cr, joue le rôle d'inhibiteur de corrosion [14], confirmant les résultats obtenus dans notre étude bien que la solution soit désaérée et que la teneur en albumine soit de l'ordre de 20 mg.L⁻¹. D'autre part, sur du chrome, on peut considérer que : les phénomènes d'adsorption sont stationnaires après 10 minutes ; la désorption est beaucoup plus lente que l'adsorption ; une seule couche de protéine est présente à la surface du film passif ; et enfin, le potentiel a peu d'influence sur la cinétique d'adsorption [15]. Les conditions expérimentales utilisées dans cette étude permettent de considérer qu'une seule couche de protéine est adsorbée à la surface de l'alliage Co-Cr-Mo. Enfin, la cinétique d'adsorption est indépendante du potentiel imposé sur du chrome pur. Il est intéressant de noter que l'albumine forme des îlots à la surface du film passif. Lorsque le pH est supérieur à 4, le taux de recouvrement peut varier entre 40 et 60 % [16]. Pour ces valeurs de pH, les chaînes sont majoritairement chargées négativement ; cette variation et cette structure en îlots due à la répulsion entre chaînes de protéines pourraient donc être à l'origine de la dispersion des résultats de cette étude. Enfin, des investigations supplémentaires vont être entreprises pour justifier ces hypothèses.

4. Conclusions

Les résultats présentés sont une partie de l'étude inter-laboratoires organisée dans le cadre du COST 533 et de l'EFC-WP18, projet européen de recherche. Trois expériences, courbes de polarisation, SIE à potentiel imposé et à potentiel libre de corrosion, ont été menées dans deux conditions expérimentales différentes avec deux solutions différentes pour mettre en évidence l'influence de l'albumine sur le comportement électrochimique d'un alliage Co-Cr-Mo utilisé comme biomatériau constitutif de certains implants orthopédiques, tige fémorale de prothèse de hanche.

Le tracé des courbes de polarisation a montré que les mesures n'étaient pas reproductibles, pour la plupart d'entre elles, pour une même solution, dans des conditions expérimentales différentes. La seule grandeur qui est reproductible est le potentiel de transpassivation. L'albumine n'aurait ainsi pas d'influence sur l'oxydation du Cr (III).

A potentiel imposé, +0,15 V vs. ESH, les mesures de SIE sont reproductibles entre les deux laboratoires. Une tendance semble se confirmer : l'albumine favoriserait la dissolution par effet de complexation.

Au potentiel libre de corrosion, dans une des conditions d'expérience, l'influence de l'albumine a pu être mise en évidence. Elle aurait un effet inhibiteur de corrosion, rôle antagoniste à celui observé à potentiel imposé correspondant au potentiel passif.

Remerciements : Les auteurs remercient Robert Di-Folco pour sa contribution significative dans la réalisation des dispositifs expérimentaux et les coordonnateurs, A. Igual Muñoz et S. Mischler du programme d'études croisées entre laboratoires inscrit dans le COST 533 du WP 18.

Références :

- [1] J.B. Park, R.S. Lakes, *Biomaterials an Introduction*, 2nd ed., Plenum Press, New York, 1992, 83-88.
- [2] T. Ahlroos, V. Saikko, *Wear* 211 (1997) 113-119
- [3] V. Saikko, T. Ahlroos, *Wear* 207 (1997) 86-91
- [4] V. Banchet, V. Fridicci, J.C. Abry, Ph. Kapsa, *Wear* 263 (2007) 1066-1071
- [5] F. Contu, B. Elsener, H. Böhni, *Corrosion Science* 47 (2005) 1863-1875
- [6] Y. Yan, A. Neville, D. Dowson, S. Williams, *Tribology International* 39 (2006) 1509-1517
- [7] D.A. Puleo, *Biomaterials* 17 (1996) 217-222
- [8] H-Y. Lin, J.D. Bumgardner, *Biomaterials* 25 (2004) 1233-1238
- [9] I. Milosev, H-H. Strehblow, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 2767-2774
- [10] T. Hanawa, S. Hiromoto, K. Asami, *Applied Surface Science* 183 (2001) 68-75
- [11] A.W.E. Hodgson, S. Kurz, S. Virtanen, V. Fervel, C.-O.A. Olsson, S. Mischler, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2167-2178
- [12] P.G. Moore, *Biometrika* 44 (1957) 482-489
- [13] A. Ouerd, C. Alémany-Dumont, G. Berthomé, B. Normand, S. Szunerits, *Journal of Electrochemical Society* 154 (2007) C593-C601
- [14] I. Frateur, L. Lartundo-Rojas, C. Méthivier, A. Galtayries, P. Marcus, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1550-1557
- [15] I. Frateur, J. Leocoeur, S. Zanna, C.-O.A. Olsson, D. Landolt, P. Marcus, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7660-7669
- [16] A. Ithurbide, I. Frateur, A. Galtayries, P. Marcus, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1337-1346